Journal of Agricultural Machinery
Vol. 8, No. 1, Spring - Summer 2018, p. 223-234

نشریه ماشین‌های کشاورزی
جلد 8، شماره 1، نیمسال اول 1397، ص 234-223

## یادداشت پژوهشی

# طراحی و انتگراسیون فرآیند تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی با استفاده از واکنش ترانس‌استریفیکاسیون

فرزین عباسپوراقدم[1]- حمیدرضا کیانی‌منش[2]- داریوش عربیان[3*]- رسول خلیل‌زاده[4]

تاریخ دریافت: 1393/01/13
تاریخ پذیرش: 1394/12/04

## چکیده

قیمت بالای نفت خام، کاهش منابع فسیلی و افزایش آلودگی هوا موجب شده است که استفاده از سوخت‌های پاک مانند بیودیزل در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گیرد. اما این سوخت به دلیل هزینه زیاد، هنوز صنعتی نشده و در مرحله تحقیقات باقی‌مانده است. در این تحقیق جهت کاهش هزینه تولید بیودیزل، به طراحی بهینه این فرآیند با استفاده از روغن گیاهی و نرم‌افزار شبیه‌ساز Aspen HYSYS V7.2 پرداخته شده است. در بهینه‌سازی فرآیند از انتگراسیون حرارتی و جرمی استفاده شده است. در انتگراسیون حرارتی، به‌منظور کاهش مصرف انرژی و ایجاد شبکه مبدل‌های حرارتی، از تکنولوژی پینچ کمک گرفته شده و در انتگراسیون جرمی سعی شده است که شرایط عملیاتی تجهیزات به‌نحوی تنظیم شود که بیشترین بازیابی و کمترین اتلاف مواد را داشته باشد. در این طراحی، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید با میزان تبدیل 70% در دو راکتور متوالی انجام می‌گیرد و از واکنش‌های جانبی نیز صرف نظر شده است. از مهم‌ترین نتایج این نحوه طراحی می‌توان به کاهش چشم‌گیر مصرف الکل، روغن و همچنین یوتیلیتی سرد و گرم اشاره کرد.

**واژه‌های کلیدی:** تکنولوژی پینچ، روغن گیاهی، شبکه مبدل‌های حرارتی، شبیه‌سازی و انتگراسیون، طراحی فرآیند بیودیزل

## مقدمه

کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش روزافزون هزینه‌های استخراج و پالایش و ورود مواد آلاینده به جو باعث شده است که مسئله سوخت به یک موضوع مهم و بحرانی در جهان مبدل گردد. از این رو محققین به دنبال روش‌های جایگزین تأمین سوخت هستند (Ryan *et al*., 2006). سوخت جایگزینی باید دارای ویژگی‌هایی نظیر: تجدیدپذیری، تولید آسان، پاک بودن و صرفه اقتصادی باشد (Hoekman *et al*., 2012).

یکی از گزینه‌های بسیار خوب برای جایگزینی، بیودیزل است (Westbrook *et al*., 2011). بیودیزل در موتورهای دیزلی استفاده می‌شود که با موتورهای موجود سازگاری کامل دارد و نیازی به تغییر در ساختار موتور نیست. طبق استاندارد ASTM، بیودیزل (B100) استر اسیدچرب منوالکیل است که از روغن‌های گیاهی یا چربی حیوانات به‌دست می‌آید (Hoekman *et al*., 2012; Lotero *et al*., 2006). این مواد حاوی تری‌گلیسرید، اسید چرب آزاد و آلاینده‌های دیگر هستند که میزان این آلاینده‌ها به فرآیند تولیدشان وابسته است.

مقدار اسیدچرب آزاد، بستگی به نوع چربی یا روغن دارد ولی معمولاً مقدار آن در سبزیجات کمتر است. چربی‌هایی که مقدار اسید چرب آزادشان بیشتر از 1٪ است باید قبل از انجام واکنش، اسیدچرب آزاد حذف و یا از طریق واکنش استریفیکاسیون[5] به استر تبدیل شوند (Balat and Balat, 2010). در واکنش استریفیکاسیون اسیدچرب آزاد با الکل واکنش داده و تولید بیودیزل و آب می‌کند (Pisarello *et al*., 2010).

در حال حاضر هزینه بیودیزلی که تولید می‌شود بالاتر از سوخت دیزلی است که از سوخت‌های فسیلی به‌دست می‌آید لذا باید با

1 و 2- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
3- استادیار، پژوهشکده علوم پایه، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان
4- دانشیار، پژوهشکده فناوری زیستی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
(*- نویسنده مسئول: Email: daryush_arabian@yahoo.com)
DOI: 10.22067/jam.v8i1.34257

5- Esterification

استفاده از روش‌های گوناگون، هزینه این سوخت را در مراحل مختلف تولید کاهش داد. هزینه‌های تولید به‌طور کلی به دو بخش هزینه مواد و فرآیند تقسیم می‌شود و به طرق مختلف می‌توان این هزینه‌ها را تقلیل داد (Huang *et al*., 2008). به‌عنوان مثال در بخش مواد با مهیا کردن شرایط مناسب تولید دانه‌های روغنی، استفاده از تجهیزات با راندمان بالا و در بخش فرآیند با استفاده از روش‌های جدید تولید، انتگراسیون حرارتی و جرمی و شبیه‌سازی فرآیند می‌توان هزینه‌ها را به مقدار قابل توجهی کاهش داد.

به‌وسیله شبیه‌سازی می‌توان بدون صرف هزینه، زمان و اتلاف مواد، ضمن بررسی تأثیر متغیرهای مختلف نظیر دما، فشار، غلظت و نوع مواد در قسمت‌های مختلف فرآیند، به تأثیر نوع تجهیزات بر کمیت، کیفیت و هزینه بیودیزل پرداخت. با استفاده از شبیه‌سازی اولیه یک فرآیند می‌توان مقدار مواد خام لازم، مقدار انرژی، نوع یوتیلیتی لازم، تجهیزات، هزینه‌های ثابت و متغیر را برای یک واحد آزمایشگاهی، نیمه‌صنعتی و حتی صنعتی مشخص کرد.

در این مقاله، با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز Aspen HYSYS V7.2 به طراحی فرآیند تولید بیودیزل از روغن گیاهی پرداخته شده است. در این طراحی صرفه اقتصادی نیز مد نظر قرار داده شده است به‌نحوی که از نظر دما و فشار، کمترین مقدار ممکن و از نظر مواد و انرژی بیشترین بازیابی و کمترین اتلاف را داشته باشند. در بازیابی انرژی از تکنولوژی پینچ، جهت طراحی شبکه مبدل‌های حرارتی[1] و در بازیابی مواد از انتگراسیون جرمی جهت تعیین مطلوب‌ترین شرایط عملیاتی استفاده شده است.

## واکنش تولید بیودیزل

روغن را نمی‌توان به‌طور مستقیم در موتورهای دیزلی به‌کار برد چرا که ویسکوزیته روغن‌های گیاهی 11 تا 17 مرتبه بیشتر از ویسکوزیته بیودیزل است، فراریت پایینی دارند و باعث ته‌نشینی کربن در ورودی سوخت موتورهای دیزلی می‌شود. جهت رفع این مشکلات محققین واکنش ترانس‌استریفیکاسیون[2] را در سال 1853 پیشنهاد کردند. این واکنش ویسکوزیته روغن‌ها را کاهش و سیالیت آن‌ها را افزایش می‌دهد. البته روش‌های دیگری نیز برای کاهش ویسکوزیته وجود دارد که در مرحله تحقیقات است و قابلیت استفاده در صنعت را ندارد (Atadashi, *et al*., 2011; Huang *et al*., 2010).

در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون، استر با الکل واکنش داده و بیودیزل تولید می‌شود. شکل 1 واکنش ترانس‌استریفیکاسیون تری‌گلیسرید[3] با متانول را نشان می‌دهد که نتیجه آن تولید گلیسرین و متیل‌استر است. عوامل متعددی در محصول این واکنش مؤثرند که عبارتند از: نسبت مولی الکل به روغن، نوع و غلظت کاتالیست، دمای واکنش، مکانیزم اختلاط و نوع روغن.

الکل مورد استفاده می‌تواند متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول، ایزوپروپانول و آمیل الکل باشد. طبق استاندارد ASTM6751 نوع الکل انتخابی تفاوت شیمیایی در بیودیزل ایجاد نمی‌کند ولی در انتخاب آن عواملی مانند هزینه، مقدار الکل لازم، سهولت در بازیابی، تصفیه و غیره مهم است؛ که معمولاً به دلیل هزینه کم و دسترسی آسان به متانول، از این الکل استفاده می‌شود (Chisti, 2007).

در صورت استفاده از متانول، دمای مناسب واکنش 65 °C خواهد بود چرا که در این نوع واکنش دمای مطلوب دمایی است که نزدیک به نقطه جوش الکل باشد (Van Gerpen *et al*., 2004). در منابع مختلف نسبت مولی الکل به تری‌گلیسرید نیز از 4:1 تا 20:1 گزارش شده است که نسبت 6:1 از همه رایج‌تر و مرسوم‌تر است (Romero *et al*., 2011; Veljković *et al*., 2009).

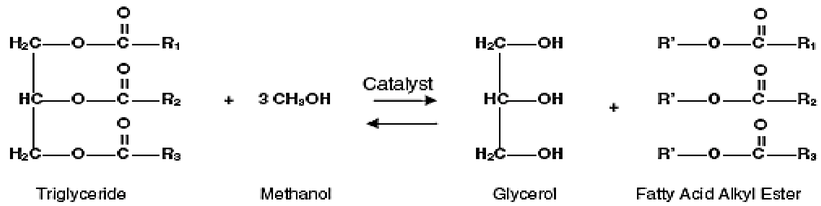
کاتالیست مورد استفاده در این واکنش می‌تواند مواد قلیایی، اسیدی و یا آنزیمی باشد (Rutz and Janssen, 2007). کاتالیست‌های اسیدی بیشتر برای تبدیل اسید چرب آزاد به متیل استر استفاده می‌شود که سرعت بسیار پایینی دارد و باعث خوردگی تجهیزات می‌شود (Gerpen, 2005). این در حالی‌است که کاتالیست‌های قلیایی سرعت واکنش را 4000 برابر سریع‌تر از کاتالیست اسیدی افزایش می‌دهند. بنابراین در این نوع واکنش معمولاً از کاتالیست قلیایی استفاده می‌شود. از بین مواد قلیایی، سدیم هیدروکسید به دلیل هزینه پایین بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد (Fukuda *et al*., 2001).

آنزیم‌ها نیز کاتالیست مناسبی برای روغن‌های با اسید چرب آزاد بالا هستند اما به دلیل هزینه زیادشان کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. مشکل اصلی کاتالیست‌های آنزیمی این است که فعالیتشان در حضور متانول و گلیسیرین کاهش پیدا می‌کند (Herbinet *et al*., 2008).

## طراحی فرآیند تولید بیودیزل

در این بخش به کمک نرم‌افزار Aspen HYSYS V7.2 طراحی فرآیند تولید بیودیزل از روغن گیاهی انجام شده است. این طراحی جهت تولید 480 $m^3d^{-1}$ بیودیزل با درجه خلوص استاندارد (غلظت 99/65% وزنی) تنظیم شده است. مطابق مطالب ذکر شده در مراجع (Van Gerpen *et al*., 2004; Gomez-Castro *et al*., 2013; Levy, 2013) در شبیه‌سازی فرآیند تولید بیودیزل می‌توان از تری‌اولین[4] به‌جای تری‌گلیسرید، از اولیک‌اسید[5] به‌عنوان اسیدچرب آزاد و از ام- اولئات[6] به‌عنوان بیودیزل استفاده کرد.

1- Heat exchanger networks (HENs)
2- Transesterification
3- MTriglyceride
4- Triolein
5- Oleic Acid
6- M-oleate




**شکل 1-** واکنش تولید متیل استر (ترانس‌استریفیکاسیون)

**Fig. 1.** Reaction of methyl ester production (Transesterification)

در این فرآیند، مقدار اسیدچرب آزاد کمتر از حد استاندارد فرض شده و نیازی به واکنش استریفیکاسیون نیست (Huang *et al.*, 2010). واکنش ترانس‌استریفیکاسیون نیز در دو راکتور متوالی در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید، در دمای 60°C و فشار یک اتمسفر با میزان تبدیل 70% انجام می‌شود (شکل 3).

غلظت سدیم هیدروکسید ورودی به راکتور اول و دوم به‌ترتیب برابر 1% و 0/14% وزنی از روغن ورودی به هر راکتور است (Pokoo-Aikins *et al.*, 2010). جریان‌های ورودی به فرآیند نیز به‌حوی تنظیم شده‌اند که با وجود جریان‌های برگشتی متانول و روغن، نسبت مولی متانول به تری‌گلیسرید در ورودی راکتورها 6:1 باقی بماند.

معادله حاکم بر فرآیند NRTL است که در دکانترها باید از معادله SRK استفاده شود (García *et al.*, 2010; Sánchez *et al.*, 2011). اما به دلیل اینکه انتخاب معادله SRK باعث ایجاد خطا نسبت به مواد گلیسیرین، اولیک اسید و ام- اولئات در نرم‌افزار می‌شود؛ بهتر است که در دکانترها از معادله PRSV استفاده شود.

مهم‌ترین عملیات جداسازی در این فرآیند، جداسازی بیودیزل و متانول از سایر مواد است. در جداسازی بیودیزل از گلیسیرین می‌توان از سه روش، سانتریفوژ، هیدروسیکلون[1] و دکانتر[2] (Van Gerpen *et al.*, 2004) استفاده کرد؛ که به دلیل هزینه پایین و اختلاف زیاد دانسیته مواد، بهتر است از دکانتر استفاده شود. در دکانتر با توجه به اینکه دانسیته تری‌اولین و ام-اولئات نزدیک به هم است و اختلاف زیادی با گلیسیرین دارد (جدول 1)؛ گلیسیرین از سایر مواد جدا می‌شود. متانول نیز به دلیل انحلال‌پذیری بالا، به نسبت‌های مختلف در هر دو فاز وجود خواهد داشت دارد.

بهترین روش جداسازی متانول از گلیسیرین و بیودیزل نیز استفاده از برج تقطیر است زیرا که دمای جوش متانول کم و اختلاف زیادی با دمای جوش سایر مواد دارد لذا به‌راحتی می‌توان جداسازی را انجام و به درجه خلوص بالا دست یافت (جدول 1).

1- Hydrocyclone
2- Decanter

**جدول 1-** دانسیته و نقطه جوش مواد

**Table 1**- Density and normal boiling points of components

| Component | Normal boiling Point (°C) | Density (kg m$^{-3}$) |
|---|---|---|
| Triolein | 606.8 | 916 |
| Glycerol | 288.9 | 1261 |
| m-oleate | 343.9 | 876.9 |
| methanol | 64.7 | 795.7 |

جریان‌های روغن، الکل و کاتالیست ورودی به فرآیند، پس از رسیدن به دمای 60°C و فشار یک اتمسفر، به راکتور اول وارد می‌شوند. خروجی این راکتور پس از کاهش دما تا 25°C به جداساز 1، پمپ و روغن واکنش نداده آن به راکتور دوم ارسال می‌گردد. خروجی از این راکتور نیز پس از کاهش دما تا 25°C وارد جداساز 2 می‌شود. جریان‌های خروجی از جداسازهای 1 و 2 حاوی مقدار زیادی گلیسیرین و متانول هستند. این جریان‌ها پس از افزایش دما تا 60°C وارد برج تقطیر 2 با 5 سینی و نسبت جریان برگشتی 1/5 می‌شوند. این برج گلیسیرین را با غلظت مولی 96/63% از سایر مواد تفکیک می‌کند.

دو خروجی دیگر جداسازهای 1 و 2 پس از افزایش دما تا 60°C جهت جداسازی متانول وارد برج تقطیر 1 می‌شود. شرایط این برج شبیه به برج تقطیر 2 است با این تفاوت که در این برج 6 سینی وجود دارد. جریان خروجی از پایین این برج که حاوی بیودیزل است؛ پس از کاهش دما تا 25°C جهت افزایش خلوص وارد جداساز 3 می‌شود. متانول خروجی از بالای برج تقطیر 1 و 2 نیز با خلوص بالا به ابتدای فرآیند بازگشت داده می‌شود.

در جداساز 3 با توجه به رابطه (1) از هیدروکلریک اسید برای خنثی‌سازی و ته‌نشینی سدیم هیدروکسید استفاده شده است. میزان تبدیل این واکنش 95% و دبی مولی هیدروکلریک اسید برابر با دبی مولی سدیم هیدروکسید ورودی به جداساز تنظیم شده است. لازم به ذکر است که سدیم‌کلرید در بانک اطلاعاتی نرم‌افزار Aspen HYSYS V7.2 وجود ندارد و باید در قسمت Hypothetical تعریف

شود.

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O \quad (1)$$

جریان خروجی از این جداساز دارای بیودیزل و تری‌اولین با غلظت 90/79% و 8/93% جرمی است که برای رسیدن به بیودیزل با درجه خلوص 99/65%، باید وارد برج تقطیر 3 شود. این برج دارای 5 سینی و نسبت جریان برگشتی 1/5 است و به دلیل نقطه جوش بالای تری‌اولین و بیودیزل، انرژی زیادی نسبت به سایر تجهیزات لازم دارد (10100 kW کندانسور و 10990kW ریبویلر). خروجی بالای این برج حاوی بیودیزل با درجه خلوص استاندارد و خروجی پایین، حاوی مقدار زیادی تری‌اولین است که پس از کاهش دمای تا 25°C، جهت افزایش خلوص و بازگردانی به ابتدای فرآیند، وارد جداساز 4 می‌شود.

انرژی سرد و گرم مورد نیاز این طراحی به‌ترتیب برابر با 18860 kW و 17330 kW می‌باشد. سایر اطلاعات نیز اعم از دما، فشار، دبی و غلظت مواد موجود در جریان‌های ورودی و خروجی به فرآیند در جدول 2 نشان داده شده است.

**جدول 2-** جریان‌های ورودی و خروجی فرآیند

**Table 2-** Input and output streams of the process

| Stream | T (°C) | P (kPa) | m˙ (kg h⁻¹) | Component (Mass fraction) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Triolein | Methanol | M-oleate | Glycerol | $H_2O$ | Oleic Acid | HCl | NaCl | NaOH |
| NaOH | 25 | 101.3 | 191.7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Methanol | 25 | 101.3 | 1218 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oil | 25 | 101.3 | 17440 | 0.9995 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0005 | 0 | 0 | 0 |
| Methanol rec | 64.43 | 101.3 | 2941 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Glycerol-2 | 187.6 | 110 | 1834 | 0 | 0.0337 | 0 | 0.9663 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HCl | 25 | 111.3 | 182.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Biodiesel | 111.3 | 101.3 | 17540 | 0 | 0 | 0.9976 | 0 | 0.0014 | 0.0005 | 0.0005 | 0 | 0 |
| HLD-4 | 25.2 | 101.3 | 19 | 0 | 0 | 0.4942 | 0 | 0 | 0.0010 | 0 | 0 | 0.5048 |
| Oil rec | 25.2 | 101.3 | 1732 | 0.9951 | 0 | 0.0047 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0002 |
| eNaOH | 25 | 101.3 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| emethanol | 25 | 101.3 | 696 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

## طراحی شبکه مبدل‌های حرارتی

از میان تجهیزات و بخش‌های مختلف یک واحد شیمیایی، شبکه مبدل‌های حرارتی اهمیت ویژه‌ای دارند. این شبکه‌ها به‌وسیله انتقال حرارت بین جریان‌های سرد و گرم، باعث کاهش مصرف انرژی می‌شوند. روش‌های طراحی و بهینه‌سازی شبکه مبدل‌ها به دو گروه اصلی آنالیز پینچ[1] و برنامه‌های ریاضیاتی[2] تقسیم می‌شوند. در آنالیز پینچ از اصول ترمودینامیکی استفاده و در برنامه‌های ریاضیاتی به حل معادلات حاصل از مدل‌سازی پرداخته می‌شود (Ma *et al.*, 2000).

Tjoe و Linnhoff اولین کسانی بودند که استفاده از تکنولوژی پینچ را برای طراحی شبکه مبدل‌ها پیشنهاد دادند (Ma *et al.*, 2000). در این تکنولوژی از دو روش گرافیکی و الگوریتمی استفاده می‌شود. روش گرافیکی برای مسائل پیچیده مناسب نیست و بهتر است از روش الگوریتمی که بر مبنای محاسبات است، استفاده شود (Kemp, 2007). در این مقاله نیز جهت افزایش دقت، از روش الگوریتمی استفاده شده است.

در انتگراسیون این فرآیند با استفاده از تکنولوژی پینچ و با در نظر گرفتن مسافت جریان‌ها، شبکه مبدلی با هدف کاهش مصرف انرژی طراحی شده است. در این طراحی جهت استفاده از گرمای موجود در راکتورها، کندانسورها و ریبویلرها، از مبدل‌های مجازی با آب خنک‌کننده 25°C استفاده شده است. یوتیلیتی گرم مورد استفاده در این مبدل‌ها نیز عبارتند از: بخار آب با دمای 400°C و فشار 1 Mpa برای استفاده در ریبویلر برج‌های تقطیر 1 و 2 و همچنین بخار آب با دمای 665°C و فشار 1 Mpa برای استفاده در ریبویلر برج تقطیر 3. این بخارها در طراحی شبکه استفاده نخواهند شد زیرا که مقرون به صرفه نخواهد بود که بخارهای با چنین شرایطی صرف گرم کردن جریان‌هایی با آنتالپی کم و دمایی حدود 60°C شوند.

مشخصات جریان‌های سرد و گرم موجود در فرآیند، در جدول 3 آورده شده است. در این جدول جریان‌های HR-1، HR-2، HD1-1، HD2-1 و HD3-1 بیان‌گر آب‌های خنک‌کننده خارج شونده از ژاکت راکتورها و کندانسورها هستند.

1- Pinch analysis

2- Mathematics Programs

**جدول 3-** جریان‌های منشأ و متقاضی فرآیند تولید بیودیزل

**Table 3**- Source and demand streams of the biodiesel production process

| Stream | Supply Temp (℃) | Target Temp (℃) | CP (kW ℃-1) | ΔH (kW) |
|---|---|---|---|---|
| | | **Cold stream** | | |
| HEX-1 | 51.7 | 60 | 4.5 | 37.4 |
| HEX-2 | 25 | 60 | 0.7 | 24.2 |
| HEX-4 | 25 | 60 | 3.5 | 123.9 |
| HEX-5 | 25 | 60 | 9.1 | 318.9 |
| HEX-7 | 25 | 60 | 10.7 | 374.4 |
| | | Hot stream | | |
| HEX-3 | 60 | 25 | 11.6 | -406.4 |
| HEX-6 | 60 | 25 | 11.1 | -406.4 |
| HEX-8 | 347.7 | 25 | 12.4 | -4014 |
| HEX-9 | 549.4 | 25 | 0.1 | -46 |
| HD1-1 | 100 | 25 | 7.8 | -583.3 |
| HD2-1 | 111.6 | 25 | 19.2 | -1665 |
| HD3-1 | 100 | 25 | 137.1 | -10300 |
| HR-1 | 120.4 | 25 | 5.6 | -532.3 |
| HR-2 | 100 | 25 | 2.1 | -159.7 |

Cold interval: 56.7, 65, 30

Hot interval: 55, 20, 342.7, 544.4, 95, 105.6, 115.4

CP نیز معرف ظرفیت حرارتی جریان‌ها است کـه از حاصلضـرب دبی جرمی در ظرفیت حرارتی ویژه به‌دست می‌آید.

در استفاده از روش الگوریتمی باید دما و آنتالپی اینتروال محاسبه شود. برای محاسبه دماهای اینتروال، دمای جریان‌های سرد با نصف حداقل دمای نزدیکی مبدل[1] جمع و دمای جریان‌های گـرم از نصـف حداقل دمای نزدیکی مبدل کسر می‌شود که در اینجا حـداقل دمـای نزدیکی مبدل، 10℃ در نظر گرفته شده است. آنتالپی هر اینتروال نیز از رابطه (2) محاسبه می‌شود. در این رابطه $\Delta T_{interval}$، اختلاف دمای موجود در هر اینتروال است که از جدول 4 محاسبه می‌گردد.

$$\Delta H_{interrval} = \Delta T_{interval} [CP_{Cold} - CP_{Hot}] \quad (2)$$

پس از محاسبه دما و آنتالپی‌های اینتروال، انـرژی سـرد و گـرم مورد نیاز شبکه محاسبه می‌گردد که مراحل محاسبه آن در جـدول 4 نشان داده شده است. در این جدول عدد به‌دست آمـده در سـطر اول ستون آخر بیان‌گر انرژی گرم مورد نیاز و عدد سطر آخر همان ستون بیان‌گر انرژی سرد مورد نیاز است که در این جدول به‌ترتیب برابر بـا صفر و 17146/9 kW می‌باشد و به معنای توانایی جریان‌های گرم در تأمین کل انرژی مورد نیاز جریان‌های سرد و عدم وجـود محـدودیت پینچ است.

در چنین شرایطی که محدودیتی در طراحی وجود ندارد؛ فقط باید قید $\Delta T \geq \Delta T_{min}$ در کـل شـبکه رعایـت شـود و بـه‌منظـور کـاهش هزینه‌هایی مانند لوله‌کشی بهتر است که جریان‌های انتخابی، کمترین مسافت را نسبت به یکدیگر داشته باشند.

با رعایت اصول پینچ، شبکه مبدل‌های این فرآیند به‌صورت شکل 2، ظاهر می‌شود که پس از اعمال این شبکه بر فرآیند، مقدار انـرژی سرد به 17018 kW و انرژی گرم به 16670 kW کاهش مـی‌یابـد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود؛ دمـای جریـان HEX-8 پس از انتقال حرارت به 291/8℃ کاهش می‌یابد و از طرف دیگر دما و انرژی مورد نیـاز ریبـویلر بـرج تقطیـر 2، 187/6℃ و 1858 kW است. بنابراین می‌توان از جریان HEX-8 در تأمین انرژی برج تقطیر 2 نیز استفاده کرد. مورد دیگری که می‌توان در انتگراسیون وارد کرد؛ جریان خروجی از مبدل مجازی بـرج تقطیـر 3 (SHD3-out) اسـت. این جریان با دمای 565℃ می‌تواند برای تأمین انرژی ریبـویلر بـرج تقطیر 1 با دمای 347/7℃ به‌کار رود. با این تدابیر در نهایت انـرژی سرد و گرم به 15160 kW و 10990 kW کاهش می‌یابد. فلوشـیت نهایی این فرآیند نیز با اعمال شبکه مبدل‌ها بر آن در شکل 3 و نتایج حاصله در جدول 5 نشان داده شده است.

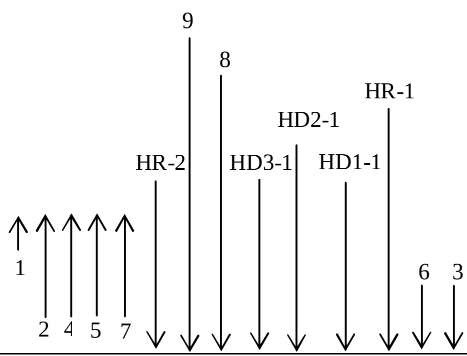
## نتیجه‌گیری

همان‌طور که مشاهده شد در فرآیند طراحی شـده، بـا اسـتفاده از 18860 kW و 10990 kW یــوتیلیتی ســرد و گــرم، مــی‌تــوان 480 $m^3 d^{-1}$ بیودیزل را با غلظـت اسـتاندارد 99/65٪ جرمـی تولیـد کرد. در این فرآیند به‌منظور کـاهش مصـرف انـرژی از انتگراسـیون حرارتی و تکنولوژی پینچ بهره گرفته شـد. بـا اسـتفاده از ایـن روش شبکه مبدلی طراحی شد که میزان یوتیلیتی سرد را با 19/6٪ کاهش به 15160 kW و یوتیلیتی گرم با 38٪ کاهش به 10990 kW تقلیل داد.

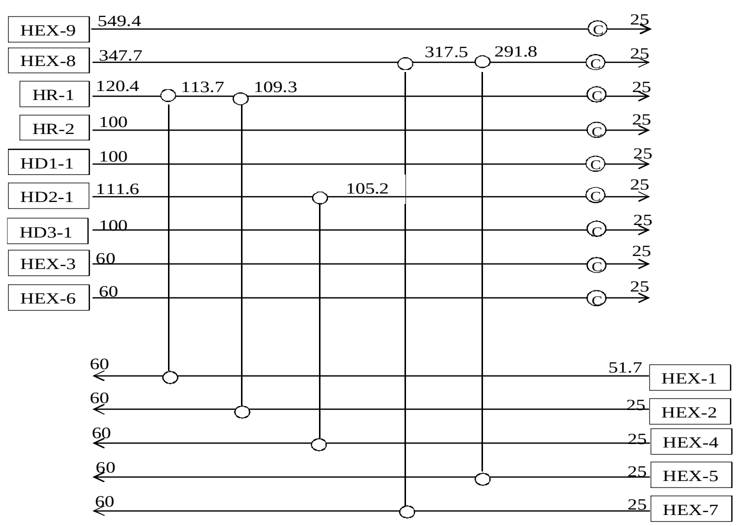
1- Minimum approach temperature (ΔTmin)

**جدول 4-** محاسبه یوتیلیتی سرد و گرم مورد نیاز شبکه مبدل

**Table 4-** Calculation of hot and cold utility the required exchanger network




| | $\sum(CP_{Cold}-CP_{Hot})$ (kW °C$^{-1}$) | ΔH (kW) | 0 |
|---|---|---|---|
| 544.4 | | | |
| 342.7 | -0.1 | -20.2 | 20.2 |
| 115.4 | -12.5 | -2814.3 | 2834.5 |
| 105.6 | -18.1 | -177.4 | 3011.9 |
| 95 | -37.3 | -395.4 | 3407.3 |
| 65 | -184.3 | -5529 | 8936.3 |
| 56.7 | -155.8 | -1293.1 | 10229.4 |
| 55 | -160.3 | -272.5 | 10501.9 |
| 30 | -183 | -4575 | 15076.9 |
| 20 | -207 | -2070 | 17146.9 |



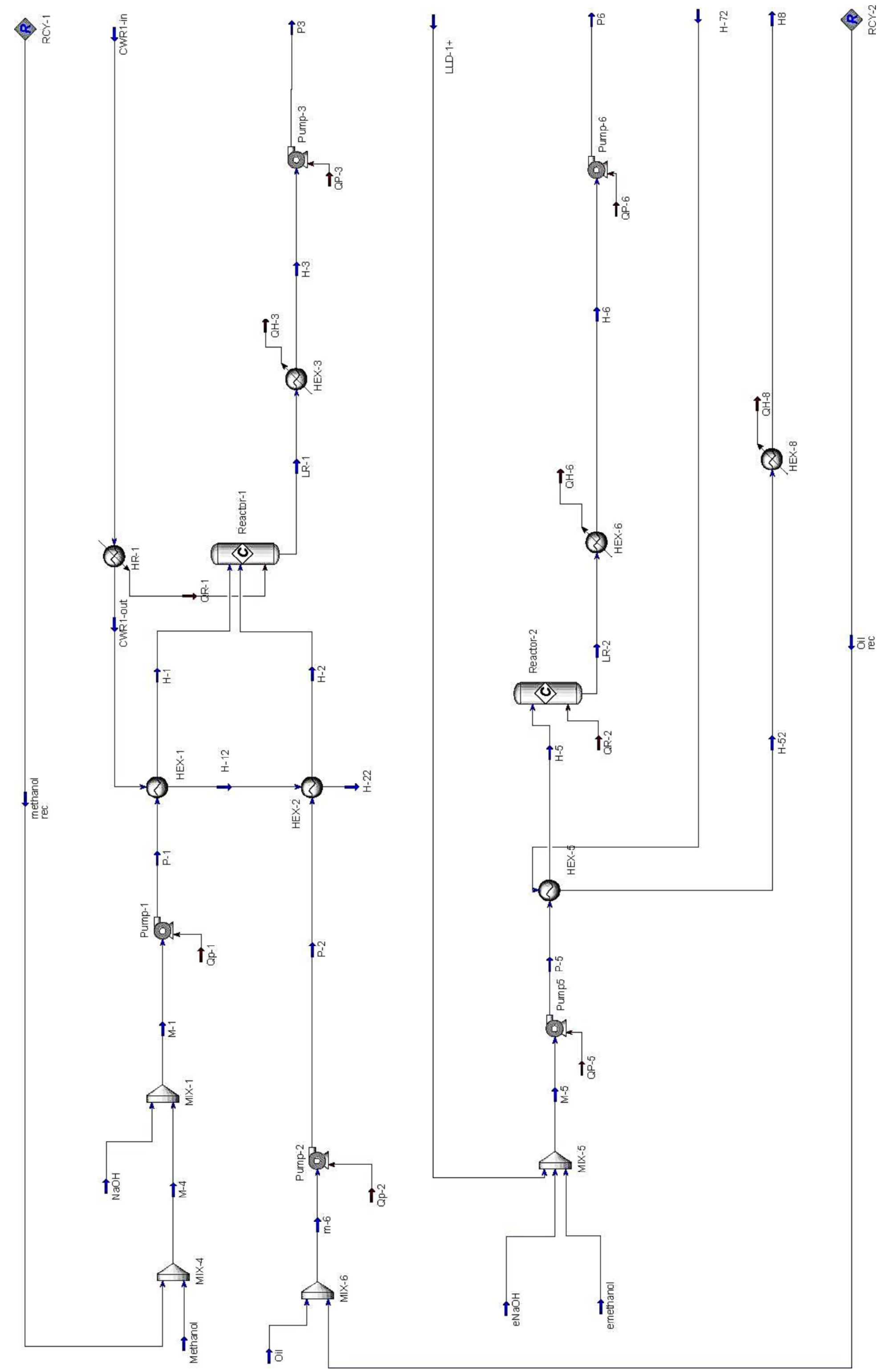

**شکل 2-** شبکه مبدل‌های فرآیند تولید بیودیزل (دما بر مبنای درجه سانتی‌گراد)

**Fig. 2.** Exchangers network of biodiesel production process (Temperature unit °C)

**جدول 5-** بررسی تأثیر انتگراسیون

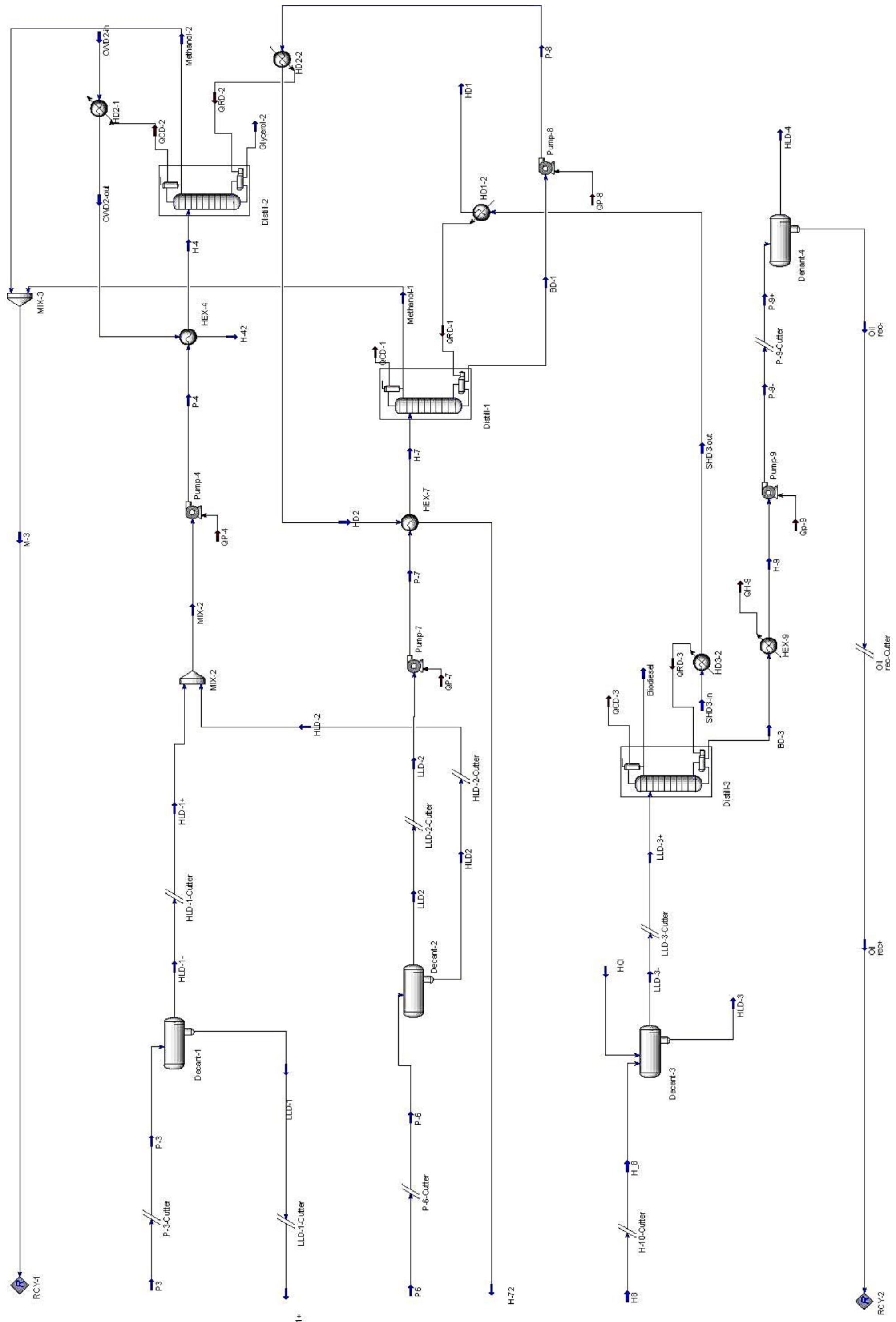
**Table 5-** Investigation of the integration effect

| Process parameters | Befor integration | After integration | Results |
|---|---|---|---|
| Inlet oil (kg h$^{-1}$) | 19170 | 17440 | -9% |
| Inlet methanol (kg h$^{-1}$) | 4855 | 1914 | -60.6% |
| No. of heat transfer equipment | 9 | 14 | +5 |
| No. of pump | 9 | 9 | 0 |
| Total pump power (kW) | 2.7 | 5.9 | +3.2% |
| Cold energy (kW) | 18860 | 15160 | -19.6% |
| Hot energy (kW) | 17330 | 10990 | -38% |




**شکل 3-** فلوشیت نهایی فرآیند تولید بیودیزل

**Fig. 3.** The main PFD of the biodiesel production process



**شکل 3-** فلوشیت نهایی فرآیند تولید بیودیزل (ادامه)

**Fig. 3.** The main PFD of the biodiesel production process (continue)

با بررسی سایر نتایج حاصله از انتگراسیون حرارتی می‌توان متوجه شد که این انتگراسیون باعث افزایش تعداد مبدل‌ها و تـوان پمـپ‌هـا شده است. هرچند که تأثیر این مقادیر نسبت به کاهش مصرف انرژی قابل چشم‌پوشی است اما می‌توان این مقدار افزایش را نیـز بـا تغییـر هدف انتگراسیون کاهش داد. چرا که هدف شبکه مبدل طراحی شده، کاهش مصرف انرژی بوده و با تغییـر آن بـه کـاهش سـرمایه کلـی می‌توان به نتایجی مطلوب‌تری دست‌یافت. جهت دست‌یابی بـه ایـن هدف باید کلیه داده‌های اقتصادی و عملیاتی با جزئیات وارد محاسبات شود که در این شرایط به دلیل پیچیـدگی، بهتـر اسـت از روش‌هـای ریاضیاتی و الگوریتم‌ها استفاده شود.

جریان‌های بازگشتی متانول و روغن نیز کـه حاصـل اسـتفاده از انتگراسیون جرمی و شرایط عملیاتی مناسب است؛ به میزان زیادی در کاهش هزینه‌ها و مصرف مواد کمک کرده است. به‌طوری‌که جریـان بازگشتی متانول 60/6% از متانول مازاد و جریـان بازگشـتی روغـن، 70% از روغن واکنش نداده را به ابتدای فرآیند بازگردانده است. البتـه دلیل بازیابی زیاد متانول را می‌توان در نسبت زیاد متانول به روغن در ابتدای فرآیند جستجو کرد چرا که نسبت استوکیومتری ایـن دو مـاده 3:1 است و برای واکنش بهتر از نسبت 6:1 استفاده شده است.

## References


1. Atadashi, I. M., M. K. Aroua, and A. Abdul Aziz. 2011. Biodiesel separation and purification: A review. Renewable Energy 36 (2): 437-443.
2. Balat, M., and H. Balat. 2010. Progress in biodiesel processing. Applied Energy 87 (6): 1815-1835.
3. Chisti, Y. 2007. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances 25 (3): 294-306.
4. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. J Biosci Bioeng 92: 405-416.
5. García, M., A. Gonzalo, J. L. Sanchez, J. Arauzo, and J. Pena. 2010. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. Bioresource Technology 101 (12): 4431-4439.
6. Gerpen, J. V. 2005. Biodiesel processing and production. Fuel Process Technol 86: 1097-1107.
7. Gomez-Castro, F. I., V. Rico-Ramirez, J. G. Segovia-Hernandez, S. Hernandez-Castro, and M. M. El-Halwagi. 2013. Simulation study on biodiesel production by reactive distillation with methanol at high pressure and temperature: Impact on costs and pollutant emissions. Computers & Chemical Engineering 52 (0): 204-215.
8. Herbinet, O., W. J. Pitz, and C. K. Westbrook. 2008. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. Combustion and Flame 154 (3): 507-528.
9. Hoekman, S. K., A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, and M. Natarajan. 2012. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (1): 143-169.
10. Huang, G., F. Chen, D. Wei, X. Zhang, and G. Chen. 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology. Applied Energy 87 (1): 38-46.
11. Kemp, I. C. 2007. Pinch analysis and process integration. Elsevier. Oxford.
12. Levy, M. 2013. Simulation of Biodiesel Production Using Reactive Distillation (RD).
13. Lotero, E., J. G. Goodwin, D. A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, and D. E. Lopez. 2006. The catalysis of biodiesel synthesis. Catalysis 19: 41-83.
14. Ma, K. L., C. W. Hui, and T. F. Yeeb. 2000. Constant approach temperature model for HEN retro®t. Applied thermal Engineering (20): 1505-1533.
15. Pisarello, M., B. Dalla Costa, G. Mendow, and C. A. Querini. 2010. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: kinetic studies and analysis of secondary reactions. Fuel Processing Technology 91 (9): 1005-1014.
16. Pokoo-Aikins, G., A. Nadim, M. M. El-Halwagi, and V. Mahalec. 2010. Design and analysis of biodiesel production from algae grown through carbon sequestration. Clean Technologies and Environmental Policy 12 (3): 239-254.
17. Romero, R., S. L. Martínez, and R. Natividad. 2011. Biodiesel production by using heterogeneous catalysts. Alternative Fuel. ISBN 17: 978-953.
18. Rutz, D., and R. Janssen. 2007. Biofuel technology handbook. WIP Renewable Energies. Munich, Germany.
19. Ryan, L., F. Convery, and S. Ferreira. 2006. Stimulating the use of biofuels in the European Union:

implications for climate change policy. Energy Policy 34: 3184-3194.
20. Sánchez, E., K. Ojeda, M. El-Halwagi, and V. Kafarov. 2011. Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. Chemical Engineering Journal 176-177 (0): 211-216.
21. Van Gerpen, J., B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, and G. Knithe. 2004. Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory subcontractor report NREL, SR-510-36244.
22. Veljković, V. B., O. S. Stamenković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, and D. U. Skala. 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. Fuel 88 (9): 1554-1562.
23. Westbrook, C. K., C. V. Naik, O. Herbinet, W. J. Pitz, M. Mehl, S. M. Sarathy, and H. J. Curran. 2011. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. Combustion and Flame 158 (4): 742-755.

Journal of Agricultural Machinery
Vol. 8, No. 1, Spring - Summer 2018, p. 223-234

نشریه ماشین‌های کشاورزی
جلد 8، شماره 1، نیمسال اول 1397، ص 234-223

# Brief Report
# Design and Integration for Biodiesel Production from Vegetable Oil via Transesterification Reaction

**F. Abbaspour Aghdam[1]- H. R. Kiani Manesh[2]- D. Arabian[3*]- R. Khalilzadeh[4]**

Received: 20-04-2014
Accepted: 23-02-2016

## Introduction

Biodiesel is Fatty Acid Methyl Esters (FAME) which is used as a renewable fuel in diesel engines. Extraction of lipid from various flora sources, including Sunflower, Palm, Canola or animal oils, with a Trans-Esterification reaction between alcohol and Triglyceride (TG), leads to production of Biodiesel and Glycerin.

The production cost of biodiesel is so important that is now considered as the greatest obstacle during scale-up process.

In this research, a model-type of biodiesel production unit (using vegetable oil source), was designed by Aspen HYSYS V7.2 software, then a great deal of the attempt was employed to optimize the overall yield against the processing parameters including: mass and energy consumption load, as well as some technical discussion regarding associated apparatuses.

## Materials and Methods

### Process Design

The simulation was carried out using Aspen HYSYS V7.2 employing Triolein (as TG), Oleic acid (as Free Fatty Acid (FFA)), and Oleat as biodiesel. Avoiding side-stream reactions as well as trans-esterification, the FFA content was taken to a mere 0.05% (%mass). Feed stream was considered as product of NaOH-catalyzed bi-reactor system operating at 60˚C and 1 atm with the overall conversion of 70% using two series reactors.

The ratio of TG to Alcohol is 1:3, however, owing to establish an appropriate reactor performance; this ratio was applied as 1:6 practically. The design was mainly intended to produce 480 $m^3d^{-1}$ biodiesel with mass concentration of 99.65%.

Methanol was used in this investigation due to low cost, accessibility and handling considerations.

NRTL was taken as the Equation of State (EOS) for the process and should be used PRSV equation in the decanter.

### Thermal Integration

Energy consumption was taken into account as basis of optimization in this study. Table 2 demonstrates the thermal characteristics of all streams consist of source and down-streams, while outlet stream like glycerol streams were neglected to be considered. HR-1, HR-2, HD1-1, HD2-1 and HD3-1 represent cooling water leaving reactors and condensers respectively which input cooling water temperature to utility was 25˚C. $C_p$ also indicates the thermal capacity of each line which can be calculated by multiplying mass flow rate in specific heat capacity.

In order to calculate interval temperature, as the next step, the inlet and outlet temperatures of hot flow must be diffracted from the half of minimum approach temperature of exchangers; and the inlet and outlet cold temperatures should be summed with the half of minimum of approach temperature of exchangers. Interval enthalpy can also be calculated using following equation:

$$\Delta H_{interval} = \Delta T_{interval} [C_{p\ Cold} - C_{p\ Hot}]$$

Minimum approach temperature ($\Delta T_{min}$) was also taken as 10°C in the following calculations. Results are shown in Table 3.

---

1- MSc of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz
2- MSc of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz
3- Assistant Professors, Institute of Basic Science, University institute of Applied Science, Malek Ashtar University of Technology, Esfahan
4- Associate Professor, Department of Biotechnology, Malek Ashtar University of Technology, Tehran
(*- Corresponding Author Email: daryush_arabian@yahoo.com)

## Results and Discussion

### Mass Integration

Feed stream after reaching 60˚C and 1 atm entered into first reactor. Feed streams reacted in Reac.1, and effluent after cooling to 25˚C flowed to Sep.1. Unreacted oil sent to Reac.1 and effluent of this reactor after cooling to 25 ˚C entered into Sep. 2. Products of Reac.2 including glycerin, methanol, biodiesel and oil were conveyed to Sep.2 (25˚C) for separation of ester and glycerin. The light phase (Ester) was directed to a recycle distillation column (Dist.1) with R=1.5 and 6 trays to obtain extra-pure methanol from biodiesel. Second effluents from Sep.1 and Sep.2 including large quantities of methanol and glycerin were conveyed to second distillation tower (Dist.2) with 5 tray and R=1.5 in order to purify methanol recovery and obtain glycerin purity up to 99.63%. Due to declining expenditure, methanol recycled back to the beginning of process as a feed; while glycerin was sent out to downstream as by-product.

Effluent exited from Dist.2 flowed to Sep.3 to improve purity and remove any residual catalysts (NaOH) via HCl reaction. HCl and catalyst entered with identical molar flow and reacted with 95% conversion.

The cold and hot energy required for the whole processes were calculated: 18860 kW and 17330 kW respectively.

### Heat Integration

According to Table 3 network required hot and cold energy were found to be zero and 17146.6 kW respectively; where the number “zero” indicates hot streams are able to provide energy needed of cold stream. Care should be taken that the exchanger approach temperature should not be less than the minimum selected approach temperature ($\Delta T_{min}$).

Applying the new system in the process, cold and hot energy reduced to 17018 kW and 16670 kW respectively.

According to Figure 2, HEX-8 outlet stream temperature reached 291.8 ˚C after heat transfer. On the other hand, required temperature and heat of distillation tower’s re-boiler were 187.6 ˚C and 1858 kW respectively; therefore this could be used as energy source for the second distillation tower’s re-boilers. The output stream of the 3rd distillation tower virtual exchanger (SHD 3-out) was also important; this stream temperature was 565 ℃ that could be used to provide energy in the 1st distillation column re-boiler.

Finally cold energy and hot energy reduced by 19.6% and 38% reaching 15160 kW and 10990 kW respectively. Input and output streams of the process data and the main process flow diagram of the biodiesel process production are shown in table 4 and fig.3.

## Conclusions

Using stream recycle and mass integration methanol, unreacted oil and feed oil consumption reduced up to 60.6%, 70% and 9% respectively. Consequently, due to energy integration by exchanger network, cold and hot energy was reduced by 19.6% and 38% respectively. This integration increases the number of exchangers and pumps power due to the integration target, because the mass and heat integration targets are just reducing the mass and heat consumption. As can be seen from table 5, the number/capacity of used facilities increased in some cases as a result of application of integration method; this item can be optimized depending on economic and operating data and changing the final target to reduce overall cost, for this purpose can be used other methods such as genetic algorithms.

**Keywords:** Biodiesel process design, Integration and simulation, Heat exchangers network, Pinch technology, Vegetable oil